

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-15816

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

③ 公開 昭和63年(1988)1月22日

C 08 G 18/83

NGV

7311-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 変性ポリウレタン水分散液の製造方法

⑯ 特 願 昭61-158085

⑰ 出 願 昭61(1986)7月7日

⑱ 発 明 者 玉 木 淑 文 大阪府泉大津市条南町4-17-310

⑱ 発 明 者 竹 川 久 男 大阪府泉南市信達市場31-367

⑲ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
株式会社

⑳ 代 理 人 弁理士 館野 千恵子

明 細 書

1. 発明の名称

変性ポリウレタン水分散液の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) カルボキシル基含有ポリウレタン水分散液(A)を、分子内に少なくとも2個以上のオキシラン環またはアジリジン環を有するポリエポキシ化合物あるいはポリアジリジン化合物(B)で変性するに際し、前記カルボキシル基含有ポリウレタン水分散液(A)中に含まれるカルボキシル基の当量以下のポリエポキシ化合物あるいはポリアジリジン化合物(B)を使用することを特徴とする変性ポリウレタン水分散液の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はポリウレタンをベースとした安定な水分散液の新しい変性方法に関するものであり、特に良好な皮膜形成能を有し、かつ優れた機械的強度、耐水性、耐溶剤性、耐熱性、各種基材に対す

る密着性を有する変性ポリウレタン水分散液の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

近年、公害、環境汚染等の観点から、従来の有機溶剤系樹脂にかわって、水系樹脂に対する関心が高まってきているが、その中でも水系ポリウレタン樹脂はその優れた機械的性質から、例えば、特公開49-16601号公報、特開昭47-11938号公報あるいは繊維、27, 401(1975)に挙げられる様な人工皮革、繊維用処理剤としての用途の他に、増粘剤あるいはガラス用接着剤として幅広い分野で使用されてきた。

しかしながら、かかるポリウレタン水分散液は水に安定に分散させるためにポリウレタン中に例えばカルボキシル基等の親水性基が多く導入されている。このため、かかるポリウレタン水分散液から得られる乾燥皮膜は、特に耐水性、耐溶剤性、耐熱性等の耐久性のほか、強靱性、接着性等が不足しており、実用レベルの諸物性を引き出すために、一般にメラミン樹脂、エポキシ樹脂、ア

ジリジン化合物等の架橋剤を配合して実用に供される。

【発明が解決しようとする問題点】

しかし、従来、上記架橋剤、および必要に応じて架橋促進用の触媒を配合して使用する場合には、架橋剤が経時的に反応して配合液の粘度が上昇し、最終的にゲル化するため、可使用時間（ポットライフ）が制限されるという問題がある。また、前記架橋剤を含む配合液を用いて加工して乾燥した後、通常は架橋剤とポリウレタン樹脂の架橋反応を完結させるために熱処理を施す必要がある、この様に架橋剤を配合して使用する場合には、ポットライフ、熱処理等の使用上の制約が多く、用途が限定されるという問題があった。

【問題点を解決するための手段】

かかる観点から本発明者らは上記欠点を克服し、かつ、前記架橋剤を配合して加工した場合と同等の皮膜物性を有する変性ポリウレタン水分散液の製造方法につき鋭意研究した結果、水性媒体中でポリウレタン中のカルボキシル基の当量以下

のポリエポキシ化合物あるいはポリアジリジン化合物とポリウレタン水分散液とを反応させることにより、ゲル化することなく、安定でかつ皮膜形成性、皮膜諸物性に優れた変性ポリウレタン水分散液が得られることを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち本発明はカルボキシル基含有ポリウレタン水分散液(A)を、分子内に少なくとも2個以上のオキシラン環またはアジリジン環を有するポリエポキシ化合物あるいはポリアジリジン化合物(B)で変性するに際し、前記カルボキシル基含有ポリウレタン水分散液(A)中に含まれるカルボキシル基の当量以下のポリエポキシ化合物あるいはポリアジリジン化合物(B)を使用することを特徴とする変性ポリウレタン水分散液の製造方法を提供するものである。

本発明に用いられるポリウレタン水分散液は固形分含量が好ましくは5～80重量%、より好ましくは10～50重量%の、好ましくは乳化剤を含まない自己分散型の水分散液であり、かつポリウレタ

3

ン骨格に結合したカルボキシル基を有するポリウレタン水分散液である。

本発明に用いられるポリウレタン水分散液としては、適当である自己分散型ポリウレタン水分散液とは、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等のポリオールと芳香族又は脂肪、脂環族ジイソシアネート及び必要に応じて鎖伸長剤から得られるポリウレタン樹脂を乳化剤を使用することなく水中に安定に分散もしくは溶解せしめたものをいう。分散もしくは溶解の方法としては次の様な方法が公知である。

(1) ポリウレタンポリマーの側鎖又は末端にスルホ基、カルボキシル基等のイオン性基を導入することにより親水性を付与し自己乳化により水中に分散又は溶解する方法。

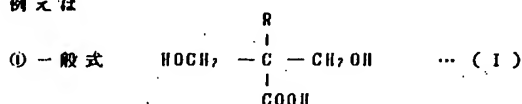
(2) ポリウレタンの主原料のポリオールの一部にポリエチレングリコールの如き水溶性ポリオールを使用して親水性ポリウレタン樹脂とし水中に分散又は溶解する方法。

本発明に使用される自己分散型ポリウレタン水

4

分散液は、前述の分散又は溶解方法の単一方法に限定するものでなく各々の方法によって得られた混合物も使用できる。

ポリウレタン樹脂にカルボキシル基を導入する方法としては従来公知のいかなる方法でもよく、例えば



【式中Rは1～3個の炭素原子を有するアルキル基を示す】

で表わされる化合物をポリエステルを合成する際にグリコール成分として共重合して得られるペンダントカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを使用する方法、あるいは

②鎖伸長剤として、前記一般式(I)で代表されるペンダントカルボキシル基含有鎖伸長剤を使用する方法等が挙げられ、かかる一般式(I)で表わされる化合物としては、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロール酪酸、2,2-ジメ

5

6

チロール吉草酸等が挙げられる。

又、上記以外のカルボキシル基の導入方法としては、特公開52-3438号公報（2個のカルボキシル基含有芳香族ジアミンを鎖伸長剤として使用する）、特公開57-165420号公報（ポリヒドロキシ化合物とジカルボン酸無水物とからの半エステルを鎖伸長剤として使用する）、特公開53-7479号公報（イソシアネート末端プレポリマーに過剰のポリアルキレンポリアミンを反応させてポリウレタンウレアポリアミンとした後、無水トリメリット酸を付加させる方法）、特公開52-40677号公報（多価アルコールと多塩基酸から高価価のポリエステル中間体を合成し、ヒドロキシ基の当量以下のポリイソシアネートと反応させる方法）等が挙げられる。

この様にして得られるポリウレタン水分散液中に含まれるカルボキシル基の含有量は、ポリエポキシ化合物あるいはポリアジリジン化合物との反応により、水分散液の安定性、皮膜形成性を維持しながら架橋効果を発現させるのに必要な範囲

にあるのが好ましく、ポリウレタン樹脂に対して0.5～20重量%（固形分比）が好ましい。また、かかるカルボキシル基を中和する為に用いられる塩基としては、アンモニア、有機アミン類、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物等が挙げられる。

又、カルボキシル基単独だけでなく更にスルホ基、ポリエチレンオキシド基の導入により自己乳化性にする方法としては従来公知のいかなる方法でも良く、例えばエチレンジアミン-2-エタンスルホン酸、2-オキシエタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、スルホ安息香酸、1,3-フェニレンジアミン-4,6-ジスルホン酸、4,6-ジアミノベンゼン-1,3-ジスルホン酸、2,4-ジアミノトルエン-5-スルホン酸等およびこれらスルホン酸含有化合物の塩並びに誘導体；分子量300～10,000のポリエチレングリコール、エチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体およびこれらポリオキシアルキレングリコールのモノアルキルエーテル等をウレタン

7

8

化反応の際に他の原料と共に共重合する方法、および上記スルホ基、ポリエチレンオキシド基含有化合物を共重合して得られるポリエステルポリオール等をポリオールの1成分として使用方法等が挙げられ、前記カルボキシル基の導入方法とあわせて用いることができる。

かかるスルホ基、ポリエチレンオキシド基の含有量は、ポリエポキシ化合物あるいはポリアジリジン化合物との反応中および反応後の水分散液の安定性、皮膜形成性を保持するのに必要な範囲にあるのが好ましく、ポリウレタン樹脂に対してそれぞれ固形分比で0.01～5重量%、0.1～20重量%が好ましい。

本発明のポリウレタン水分散液の製造において用いられるポリオールは分子量200～10,000、好ましくは300～5000のものが好ましく、従来公知のポリエステル、ポリエーテルのほかポリカーボネート、ポリエステルアミド、ポリアセタール、ポリチオエーテル、ポリブタジエングリコール等が挙げられる。

ポリエステルとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール（分子量300～6000）、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、ハイドロキノン及びそれらのアルキレンオキシド付加体等のグリコール成分とコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、無水マレイン酸、フマル酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、1,2-ビス（フェノキシ）エタン-p,p'-ジカル

9

10

ボン酸およびこれらジカルボン酸の無水物あるいはエステル形成性誘導体；p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸およびこれらのヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体等の酸成分とから脱水縮合反応によって得られるポリエステルのほかε-カプロラクトン等の環状エステル化合物の開環重合反応によって得られるポリエステルおよびこれらの共重合ポリエステルが挙げられる。

ポリエーテルとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、蔗糖、アコニット酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、燐酸、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエレントリアミン、トリイソプロパノールアミン、ピロガロール、ジヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフタル酸、

1,2,3-プロパントリチオールなどの加基活性水素原子を少なくとも2個有する化合物の1種または2種以上を開始剤としてエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン、テトラヒドロフラン、シクロヘキシレンなどのモノマーの1種または2種以上を常法により付加重合したものが挙げられる。

上記ポリオールと共に使用される鎖伸長剤としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の加基グリコール類；エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノシクロヘキシルメタン、ピペラジン、イソホロンジアミン等の加基ジアミン類；及びヒドラジン等が挙げられる。

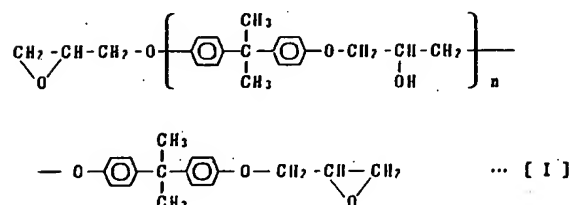
本発明のポリウレタン水分散液の製造において

1 1

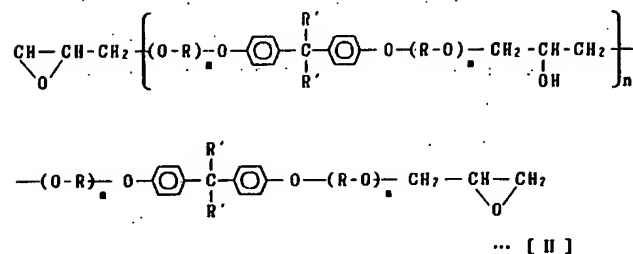
1 2

使用されるポリイソシアネート化合物としては、例えば2,4-トリレンジイソシアネート、2,8-トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビスフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビスフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジクロロ-4,4'-ビスフェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1,5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート等が挙げられる。

本発明において用いられる分子内に少なくとも2個以上のオキシラン環を有するポリエポキシ化合物としては、例えば構造式【I】：



で表わされるエピクロルヒドリン・ビスフェノールA型エポキシ樹脂、構造式【II】：

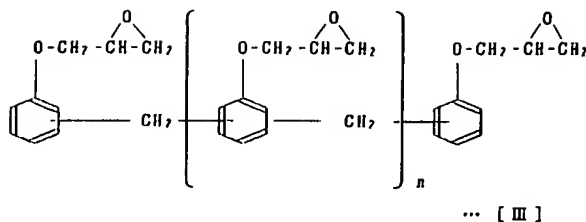


(R: -CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)-, R': -H, -CH₃)

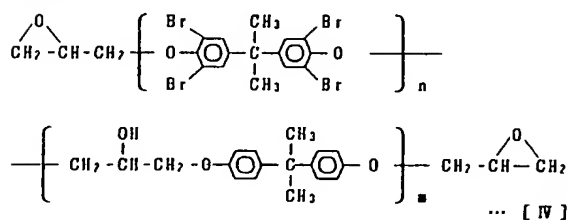
で表わされる鎖状エポキシ樹脂、構造式【III】：

1 3

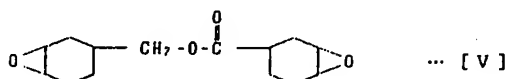
1 4



で表わされるノボラック型エポキシ樹脂、
構造式 [IV] :



で表わされる難燃型エポキシ樹脂、構造
式 [V] :



15

個以上のアジリジン環を有するポリアジリジン化合物としては、例えば2,4,6-トリス(1'-アジリジニル)-1,3,5-トリアジン、ω-アジリジニルプロピオン酸-2,2-ジヒドロキシメチル-ブタノールトリエステル、2,4,6-トリス(2-メチル-1-アジリジニル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス(2-エチル-1-アジリジニル)-1,3,5-トリアジン、4,4'-ビス(エチレンジイミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン、ビス(2-エチル-1-アジリジニル)ベンゼン-1,3-ジカルボン酸アミド、トリス(2-エチル-1-アジリジニル)ベンゼン-1,3,5-トリカルボン酸アミド、ビス(2-エチル-1-アジリジニル)セバシン酸アミド、1,6-ビス(エチレンジイミノカルボニルアミノ)ヘキサン、2,4-ジエチレンウレイドトルエン、1,1'-カルボニル-ビス-エチレンジイミン、ポリメチレン-ビス-エチレンジイミン(C₂~C₄)、N,N'-ビス(4,8-ジエチレンジイミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ヘキサメチレンジアミン等が挙げ

17

で代表されるような環状脂肪族エポキシ樹脂、ダイマー酸系ジグリシジルエステル等及びこれらの有機溶剤溶液が挙げられる。また、上記ポリエポキシ化合物にノニオン系、アニオン系乳化剤を加えて水中に乳化分散したエポキシ樹脂エマルジョンあるいはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン、3-メチルペンタントリオール、ポリグリセリン、ソルビトール、グリセリンエチレンオキサイド付加物等のポリヒドロキシ化合物のポリグリシジルエーテル；コハク酸、アジピン酸、テレフタル酸等のジカルボン酸のジグリシジルエステル等の水溶性エポキシ樹脂が挙げられる。これらのうちで本発明の製造方法において好適なのは液状もしくはエマルジョンタイプのポリエポキシ化合物である。

本発明において用いられる分子内に少くとも2

16

られる。

本発明におけるポリエポキシ化合物あるいはポリアジリジン化合物の使用量は、これらの化合物中のエポキシ基またはアジリジニル基の量がポリウレタン水分散液中に含まれるカルボキシル基の当量以下、すなわち[エポキシ基あるいはアジリジニル基]/カルボキシル基≤1(当量比)を満足する範囲内であることが必要であり、好ましくは0.01~1(当量比)である。エポキシ基あるいはアジリジニル基のカルボキシル基に対する割合が0.01当量比未満ではポリエポキシ化合物あるいはポリアジリジン化合物によるポリウレタン水分散液の変性効果、例えば耐熱性、耐水、耐溶剤性等の向上効果が低い場合がある。又、逆に、1当量比を超えるとカルボキシル基に対して過剰のポリエポキシ化合物あるいはポリアジリジン化合物が残留するため、反応中に凝集物が発生したりあるいは完全にゲル化したり、また得られる変性ポリウレタン水分散液の経時的安定性が不良となるので不適当である。

18

本発明にかかわる方法を行なう場合、本発明で変性すべきカルボキシル基含有ポリウレタン水分散液に前記ポリエポキシ化合物あるいはポリアジリジン化合物を添加し、攪拌下に充分均一に混合分散させた後、必要に応じて100℃まで加熱して反応を完結させる。この際、反応温度は任意に選ぶことができるが好ましくは20～80℃である。反応が完結する迄、攪拌するのが好ましい。又、本発明の方法を行なう場合に、反応中あるいは反応後のポリウレタン水分散液の安定性を保つためにノニオン性、アニオン性の乳化剤を併用しても差支えない。

〔発明の効果〕

本発明の方法により得られる変性ポリウレタン水分散液は、未変性のポリウレタン水分散液と同様に、塩ビ、ナイロン、ポリエステル、ポリウレタン等の各種プラスチック；繊維製品、合皮製品あるいはアルミニウム、銅、鉄等の金属、紙、木材、ガラス等との接着性、水分散液の安定性、皮膜形成性に優れるだけでなく、従来のポリウレタ

ン水分散液のように架橋剤を使用しなくても優れた機械的強度、耐水性、耐溶剤性、耐熱性等の耐久性を有している。従って従来の架橋剤を使用する場合に問題となったようなポットライフ、高温熱処理等の制約を受けることなくあらゆる用途に展開することが可能であり、例えば、繊維・合皮製品の処理剤、各種基材に対する接着剤、被覆剤、水性塗料、水性インキ、あるいは集束剤として広く用いることができる。かかる広範囲な用途への適用を可能とするところの基礎となる優れた効果は、皮膜の軟化温度（高化式フローテスターによる流動開始温度）より、はるかに低温の条件にて均一強靱な皮膜を形成し得る点にあり、予測できない効果である。

以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、本発明は特に断わりのない限り部および％は重量基準である。

参考例 1

温度計、窒素ガス導入管、攪拌機を備えた反応

19

器中で、窒素ガスを導入しながらイソフタル酸1680部、ヘキサメチレングリコール3304部、ネオペンチルグリコール1352部およびジブチル錫オキサイド0.5部を仕込み180～220℃で5時間エステル化した後、酸価0.5になるまで230℃で8時間重縮合反応を行なった。120℃まで冷却し、アジピン酸5840部、2,2-ジメチロールプロピオン酸2010部を加え、再び170℃に昇温し、この温度で20時間反応させ、水酸基価54.2、酸価88.8のペンダントカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを得た。

上記ポリエステルポリオール1035部を減圧下100℃で脱水し、その後70℃まで冷却した後、酢酸エチル397部を加え、十分攪拌混合し、次いで、トリレンジイソシアネート157部を加えて70℃で4時間反応させて得られた末端イソシアネート基のプレポリマーにメチルエチルケトン785部を加えて希釈して得られたプレポリマー溶液を2560部の水に溶解させた30.8部のエチレンジアミン、127.8部のトリエチルアミンと反応させ

20

た後、更に減圧下に溶剤を除き、不揮発分30%、pH 8.0の透明コロイド状水分散液を得た。

参考例 2

参考例1と同様な方法で分子基1000のポリプロピレングリコールと2,2-ジメチロールプロピオン酸およびトリレンジアソシアネートを1/1/3.2（モル比）で反応させてプレポリマー化した後、無水ピペラジンとトリエチルアミンの水溶液と反応させ、減圧下に溶剤を除き不揮発分30%、pH 7.8の乳白色水分散液を得た。

参考例 3

テレフタル酸／イソフタル酸／アジピン酸／エチレングリコール／ネオペンチルグリコール30/30/40/50/50（モル比）の共重合ポリエステルポリオール（酸価0.2、水酸基価93.0）と2,2-ジメチロールプロピオン酸およびヘキサメチレンジイソシアネートを1/1/2（モル比）でメチルエチルケトン中で反応させウレタン化した後アンモニア水で中和して、不揮発分20%の透明コロイド状水分散液を得た。

21

22

実施例1～3，比較例1

温度計、攪拌機を備えた反応器中に参考例1で得られたポリウレタン水分散液1000部を仕込み、攪拌しながらエピクロン850（大日本インキ化学工業株式会社製、平均エポキシ当量189）、デナコールEX-320（辰瀬産業株式会社製、エポキシ当量130）、ケミタイトPZ-33（日本触媒化学株式会社製、アジリジン当量142）を第1表の割合で添加し、80℃で12時間反応させ、変性ポリウレタン水分散液を得た。得られた水分散液をポリプロピレンシート上にフィルム状に延ばして80℃で乾燥して得られたフィルムについて下記テストを行ない、第1表に示すような結果を得た。

(1) 皮膜強伸度

フィルムをダンベル2号形で打ち抜き島津製作所製オートグラフS-100にて引張強度300mN/minで測定した。

(2) 流動開始温度

フィルムを高化式フローテスター（1mmφ×1mm2）にて荷重10kg下で室温から、3deg/min

のスピードで昇温し、測定した。

(3) 耐溶剤性

フィルムを5cm×5cmに切り取り、各溶剤中に24時間浸漬後の面積膨潤率にて測定した。

$$\text{面積膨潤率}(\%) = \frac{\text{浸漬後の面積}(\text{cm}^2)}{25(\text{cm}^2)} \times 100 - 100$$

第1表

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
参考例1のポリウレタン水分散液 (部)	1000	1000	1000	1000
エピクロン850 (部)	41.1			—
デナコールEX-320 (部)		20.2		—
ケミタイトPZ-33 (部)			17.8	—
エポキシ基あるいはアジリジン基/カルボキシル基 (当量比)	0.7	0.5	0.4	—
水分散液の安定性	良好	良好	良好	良好
フィルムの外観	透明均一	透明均一	透明均一	透明均一
皮膜強伸度				
抗張力 (kg/cm ²)	650	620	610	560
伸度 (%)	500	540	550	570
流動開始温度 (°C)	>250	215	206	150
耐溶剤性				
40℃温水	2	4	6	15
トルエン	9	11	13	32
酢酸エチル	21	23	25	64
メチルエチルケトン	30	35	38	88

23

実施例4～6，比較例2

参考例2のポリウレタン水分散液を使用する以外は実施例1～3と同様にして変性ポリウレタン水分散液を得、そのフィルム物性を測定した。その結果を第2表に示す。

第2表

	実施例4	実施例5	実施例6	比較例2
参考例2のポリウレタン水分散液 (部)	1000	1000	1000	1000
エピクロン850 (部)	19.0			—
デナコールEX-320 (部)		15.2		—
ケミタイトPZ-33 (部)			19.0	—
エポキシ基あるいはアジリジン基/カルボキシル基 (当量比)	0.6	0.7	0.8	—
水分散液の安定性	良好	良好	良好	良好
フィルムの外観	透明均一	透明均一	透明均一	透明均一
皮膜強伸度				
抗張力 (kg/cm ²)	420	470	490	360
伸度 (%)	460	410	400	480
流動開始温度 (°C)	207	224	231	133
耐溶剤性				
40℃温水	4	3	1	8
トルエン	35	30	27	69
酢酸エチル	53	44	39	102
メチルエチルケトン	88	59	51	134

25

実施例7，8，比較例3，4

参考例3のポリウレタン水分散液を使用する以外は実施例1～3と同様にして変性ポリウレタン水分散液を得、そのフィルム物性を測定した。その結果を第3表に示す。

第3表

	実施例7	実施例8	比較例3	比較例4
参考例3のポリウレタン水分散液 (部)	1000	1000	1000	1000
エピクロン850 (部)	11.3	10.1	27.1	—
エポキシ基/カルボキシル基 (当量比)	0.5	0.8	1.2	—
水分散液の安定性	良好	良好	ゲル化	良好
フィルムの外観	透明均一	透明均一	—	透明均一
皮膜強伸度				
抗張力 (kg/cm ²)	273	328	—	126
伸度 (%)	400	300	—	450
流動開始温度 (°C)	141	189	—	85
耐溶剤性				
40℃温水	2	1	—	7
トルエン	30	21	—	半溶解・溶解
酢酸エチル	42	30	—	溶解
メチルエチルケトン	58	41	—	溶解

* 形状保持せず不定形に膨潤

26

手 続 補 正 書

昭和62年1月29日

特許庁長官 黒 田 明 雄 殿

以上の結果、本発明の変性ポリウレタン水分散液はいずれも優れた物性を有することが認められる。

代理人 弁理士 館 野 千 恵 子

1. 事件の表示

特願昭61-158085号

2. 発明の名称

変性ポリウレタン水分散液の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 ・ 特許出願人

住 所 東京都板橋区坂下三丁目35番5-8号

名 称 (288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川 村 茂 邦

4. 代 理 人 千158

住 所 東京都世田谷区玉川四丁目12番16号

チロル玉川202号

氏 名 (9052) 弁理士 館 野 千 恵 子

5. 補正命令の日付

自 発

6. 補 正 の 対 象

明細書の発明の詳細な説明の欄

方 式
審 判



27

7. 補正の内容

(1) 明細書第23頁第10行の「得られた水分散液を」の次に以下の文章を挿入する。

「6ヶ月静置後、外観変化の有無を観察した。その結果を第1表の水分散液の安定性の項に示す。さらにこれらの水分散液を」